

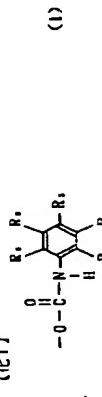
(10)日本国籍 (JP) (12)公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号
特開平6-211902
(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(5)In.Cl.^a
C 0 8 B 37/00 G 743-4-C
C 0 7 B 67/00 3 1 0 7419-4H

発明の名稱	実用新案登録番号	実用新案登録日	実用新案登録者	技術表示箇所
(1)「多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体」	00002301	00002301	ダイセル化成工業株式会社	(1)出願人
(2)「多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体」	00002301	00002301	大阪府守口市守口町1番地	(2)発明者
(3)「多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体」	00002301	00002301	日本住友電気工業株式会社	(3)発明者
(4)「多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体」	00002301	00002301	八島 勉次	(4)発明者
(5)「多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体」	00002301	00002301	愛知県名古屋市天白区平針1-1311, 3-203	(5)発明人

(54)「発明の名稱」 多糖の有する水酸基を置換カルボメート誘導体および分離剤

(55)「要約」 多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体、及びこの多糖の置換カルボメート誘導体と対応成分とする分離剤。



(56)「請求項の範囲」 (1) 多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体。
 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 はそれぞれ水酸原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子もしくは炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子であり、 R_1 ～ R_3 のうち少なくとも2つは炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子で、かつ貪なる基である。)

(2) 多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体。
 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 はそれぞれ水酸原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子であり、 R_1 ～ R_3 のうち少なくとも2つは炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子で、かつ貪なる基である。)

(3) 多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体。
 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 はそれぞれ水酸原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子であり、 R_1 ～ R_3 のうち少なくとも2つは炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子で、かつ貪なる基である。)

(4) 多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体。
 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 はそれぞれ水酸原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子であり、 R_1 ～ R_3 のうち少なくとも2つは炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子で、かつ貪なる基である。)

(5) 多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体。
 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 はそれぞれ水酸原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子であり、 R_1 ～ R_3 のうち少なくとも2つは炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子で、かつ貪なる基である。)

(57)「請求項の範囲」 (1) 多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体。
 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 はそれぞれ水酸原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子であり、 R_1 ～ R_3 のうち少なくとも2つは炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子で、かつ貪なる基である。)

(2) 多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体。
 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 はそれぞれ水酸原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子であり、 R_1 ～ R_3 のうち少なくとも2つは炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子で、かつ貪なる基である。)

(3) 多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体。
 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 はそれぞれ水酸原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子であり、 R_1 ～ R_3 のうち少なくとも2つは炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子で、かつ貪なる基である。)

(4) 多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体。
 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 はそれぞれ水酸原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子であり、 R_1 ～ R_3 のうち少なくとも2つは炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子で、かつ貪なる基である。)

(5) 多糖の有する水酸基の80%ないし100%が下記一般式(1)で示される基で置換された多糖の置換カルボメート誘導体。
 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 はそれぞれ水酸原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子または炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子であり、 R_1 ～ R_3 のうち少なくとも2つは炭素原子またはアルキル基もしくはハロゲン原子で、かつ貪なる基である。)

のできる β -1,4-グルカン(セルロース)、 α -1,4-グルカン(アミロベクチン)、 β -1,4-キトサン、 β -1,4-N-アセチルキトサン(キチノン)、 β -1,4-マンナン、 β -1,4-エーキシラン、イヌリン、カーランド等である。
 [00006] これら多糖の食平圧糊度(一分子中に含まれるβ-1,4-グルクロン酸又はラノース環の平均数)は5以上、好ましくは10以上であり、特に上限はないが、500以上であることが取り扱いの範囲において好ましい。

[00007] 本明細書に示す多糖のカルボキシル基を有するカルボモイル基は上記の一般式(I)で示され、対応する多糖の付ける金水試験のうち80%ないし100%が熱カルバモイル基とウレタン結合を形成しているものである、残りの20%ないし10%は一般に水溶基のままであるが、一部他の基質に変換することがある。

[00008] 一般式(I)で表される基質において、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ水溶基原子または炭酸根⁻ないし8個のアルキル基もしくはハロゲン原子であり、R₅～R₈のうち少なくとも2つは炭酸根⁻ないし8個のアルキル基もしくはハロゲン原子で、かつ異なる固形基である。R₁に付しましてはR₁～R₆のうち少なくとも1つが炭酸根⁻ないし8個のアルキル基もしくとも2つも1つも1つがハロゲン原子である。炭酸根⁻ないし8個のアルキル基もしくはハロゲン原子である。炭酸根⁻ないし8個のアルキル基もしくはハロゲン原子等である。エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキサル基、オクサル基等が挙げられ、ハログエン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[00009] 本明細書にかかるカルバモイル基は、固形化成には通常のアルコールヒソシアートからウレタンを生ずる反応をそのまま適用することができる。例えれば、過酸化物触媒中で三段アミン等のルイス酸基、又はスピロ化合物等のルイス酸として、活性剤のイソシアノートと多糖を反応させることにより得ることができる。また、ヒソシアートの合波は、例えば、対応するアミニン側基のアミノ基にホスグエンを作用させることにより反応に食成することができる。

[00010] 本明細書の多糖カルバモイル基は、樹脂材料として極めて有用な物質であり、とくに光学分割用材料として極めて有用な物質である。本明細書の多糖カルバモイル基は分離剤として、化合物や光学活性体を分離する目的に使用するには、ガスクロマトグラフィー、液体质クロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー法を用いるのが一般的であるが、他に間に接して樹脂層などを用いることも可能である。

[00011] 本明細書の多糖カルバモイル基は分離剤として既報のクロマトグラフィー法に応用するには、粉はとしてカラムに充填する方法等がこれまでにコートイング装置を利用して充填する方法等がとられるが、粉は

三三六
三三七

$$\alpha \text{ (分散係数)} = \frac{\text{より強く吸着される光学異性体の} k'}{\text{トリトノルヒドロカーボン酸の} k'}$$

【0021】合成就例-1 セルローストリス（3-メチル-4-クロロフェニルカ ルバメート）の合成	20	【0023】合成就例-2 セルローストリス（3-クロロ-4-メチルフェニルカ ルバメート）の合成	20
粗製無活性セルロース（メルク社製）1.0g、ビリジン50 ml、3-メチル-4-クロロフェニルイソシアナート 9.3gを100°Cで1時間加熱した後、反応混合物をメタ ノール（500ml）に注がれた。生じた沈殿をロ別、乾燥し、 セルローストリス（3-メチル-4-クロロフェニルカ ルバメート）を得た。収量3.48g	20	粗製無活性セルロース（メルク社製）1.0g、ビリジン50 ml、3-クロロ-4-メチルフェニルイソシアナート 9.3gを100°Cで1時間加熱した後、反応混合物をメタ ノール（500ml）に注がれた。生じた沈殿をロ別、乾燥し、 セルローストリス（3-クロロ-4-メチルフェニルカ ルバメート）を得た。収量3.48g	20
得られたセルローストリス（3-メチル-4-クロロフェ ニルカルバメート）の元素分析値を以下に示す。	30	得られたセルローストリス（3-クロロ-4-メチルフェ ニルカルバメート）の元素分析値を以下に示す。	30
実測値 C: 53.27% H: 4.24% N: 6.28% Cl: 1 6.08%	1	実測値 C: 53.43% H: 3.92% N: 6.34% Cl: 1 6.34%	1
其他の 実測値 C: 53.27% H: 4.24% N: 6.28% Cl: 1 6.08%	1	其他の 実測値 C: 53.43% H: 3.92% N: 6.34% Cl: 1 6.34%	1

実施例-2
実施例-2 で得たセルローストリス (3-クロロロ-4-
メチルエトキシルカルバメート) 1.0 g を N,N-ジメチル
アセトアミド (10 ml) に溶解し、これを 3-アミノプロ
ピルエトキシランで処理したシリカゲル (ターナー社
製、タイプC-1 (孔径1000 μm)) 0.8 g に 2 回に分けて
加え、その都度溶媒を減圧下で留去し、充填剤を調整し
た。
〔002.2〕応用例-1
〔002.2〕応用例-2

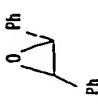
実施例1で得られたセルローストリス（3-メチル4-クロロフェニルカルバメート）を粗粒したシリカ粒子を長さ25cm、内径1.46cmのステンレスカラムへヘソサン-流動パラフィン（2：1）を用いたスラリー法で充填した。液槽体クロマトグラフ機には日本分光工業株式会社製のGulliver P1980、検出器にはGulliver 19970を用いた。図々のラセミ体を分離した結果を表1に示す。

BEST AVAILABLE COPY

した。
【0025】比較例一
本説明の効果を明らかにするため、比較品としてセルローストリス(3,5-ジメチルフェニルカルバメート)の光半分離体の実験結果

導体を有効成分とした分離剤を作製し、その各種ラセミ体に対する光学分割の結果を表1に示した。

【0026】

ラセミ体	実施例1			実施例2			比較例1		
	κ'	π	κ'	π	κ'	π	κ'	π	κ'
トランスクシスチルベン オキシド	0.43(+)	3.25	0.45(+)	2.09	0.74(-)	1.68			
									
1,2,2,2-テトラフェニル エタノール	0.73(+)	3.05	0.65(+)	1.95	1.37(+)	1.34			
